

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096923 A1(51) 国際特許分類:
C08J 3/03, C08F 290/06, B01J 13/00

C09C 3/10,

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/005508

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒567-8567 大阪府 茨木市 丑寅一丁目 1 番 8 8 号 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水谷 拓雄 (MIZUTANI, Takuo) [JP/JP]; 〒618-0000 京都府 乙訓郡 大山崎町 小泉 1 日立マクセル第 1 向陽寮 Kyoto (JP). 古谷 隆博 (FURUTANI, Takahiro) [JP/JP]; 〒565-0802 大阪府 吹田市 青葉丘南 1-33-305 Osaka (JP). 鷹尾 長幸 (TAKAO, Nagayuki) [JP/JP]; 〒617-0002 京都府 向日市 寺戸町 西野 14-31 Kyoto (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 水性分散体およびその製造方法

(57) Abstract: An aqueous dispersion containing a water-insoluble solid, characterized in that the solid is composed of fine particles coated with a resin having polyether structure and that the coated resin weight is 15 to 1,000 parts by weight per 100 parts by weight of the solid. This dispersion can improve the dispersion stability of various solid particles such as pigments or dyes and can be stably stored for a long period without sedimentation or other problem. Further, the aqueous dispersion also brings about excellent high-speed printing properties in addition to the above performances, when used in the ink for an ink-jet printer.

(57) 要約: 水不溶性固体を含む水性分散体であって、上記固体がポリエーテル構造を有する樹脂により被覆された微粒子からなり、上記樹脂による被覆量が固体 100 重量部に対し 15~1,000 重量部であることを特徴とする水性分散体。この水性分散体は、顔料や染料などの各種固体粒子の分散安定性を改善でき、保存中に沈降などの問題を起こさず、長期間安定に保存できる。またこれら性能に加えて、インクジェットプリンタ用インクとして高速印字性にもすぐれた水性分散体を提供することができる。

WO 2004/096923 A1

明 細 書

水性分散体およびその製造方法

5 発明の分野

本発明は、水不溶性固体を水中に微粒子状に分散させた水性分散体と、その製造方法とに関するものである。

従来の技術

10 水不溶性固体を水中に微粒子状に分散させた水性分散体は、水不溶性固体として顔料や染料を用いた塗料、印刷インク、液体现像剤（湿式トナー）、インクジェットプリンタ用インクなどや、上記固体として薬剤を用いた医薬品、また触媒や重合開始剤などを用いた工業製品や中間製品などとして、幅広く利用されている。

15 このような水性分散体は、固体粒子の分散安定性にすぐれ、保存中に沈降などの問題を起こさず、長期間安定に保存できることが望まれる。そこで、従来から、固体の種類に応じて、その粒子径や分散安定剤などを選択することにより、またインクジェットプリンタ用インクでは、固体粒子である顔料の表面にアニオン性基含有樹脂を酸析させて被膜を形成することにより（特開平9-151342号公報）、水性分散体の分散安定性を改善する試みがなされている。

20 しかし、上記従来の方法では、分散安定性の改善効果が十分とはいえず、固体粒子が保存中に沈降するなどの問題が依然として認められ、このため、塗料、印刷インクなどの用途に利用する場合、その性能の劣化が避けられなかったり、使用不能となってしまうなどの問題があった。

発明の開示

25 本発明の目的は、顔料や染料をはじめとした広範囲の固体粒子に対してその分散安定性の改善をはかれ、保存中に沈降などの問題を起こさず、長期間安定に保存できる水性分散体を提供することにある。

本発明の別の目的は、上記の性能に加えて、インクジェットプリンタ用インクとして高速印字性にもすぐれた水性分散体を提供することにある。

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、固体粒子の分散安定性を改善するための成分として、ポリエーテル構造を有する樹脂を用い、これと固体粒子を含む有機溶媒相に水相を混合すると、固体粒子の表面に上記樹脂が付着して、固体粒子が上記樹脂により被覆された構造の微粒子が得られ、しかもその際、樹脂の被覆量が前記従来の酸析方法（特開平 9-151342 号公報）などに比べて、はるかに多くなり、その結果、固体粒子の分散安定性が飛躍的に向上して、保存中に沈降などの問題を起こさない、長期間安定に保存できる水性分散体が見出された。これは、ポリエーテル構造を有する樹脂が水に自己分散しやすいためである。また、この水性分散体は、固体粒子として顔料などを選択使用したとき、上記樹脂の性質や被覆構造などに起因して、表面張力の低下などの不都合をきたさない、インクジェットプリンタ用インクとして高速印字性にすぐれたものとなることも見出された。

本発明は、上記の知見をもとにして、完成されたものである。

すなわち、本発明は、水不溶性固体を含む水性分散体であって、上記固体がポリエーテル構造を有する樹脂により被覆された微粒子からなり、上記樹脂による被覆量が固体 100 重量部に対し 15～1,000 重量部であることを特徴とする水性分散体を提供する。

さらに、本発明は、水不溶性固体とポリエーテル構造を有する樹脂を含む有機溶媒相を、水相と混合して、水性分散体を得ることを特徴とする水性分散体の製造方法をも提供する。

発明の実施するための最良の形態

本発明におけるポリエーテル構造を有する樹脂は、分子中に固体表面と水との両方に親和するポリエーテル構造、とくに親水性にすぐれたポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンの少なくとも一つを含むとともに、水に自己分散化する性質を持つ、つまり、この樹脂を有機溶媒に溶解させた溶液をつくりこれと水とを混合したときに、樹脂自体が自己分散化して微粒子状の樹脂分散液を付与する性質を持つものである。

この性質を持たせるため、樹脂は分子中に酸性基または塩基性基からなる極性基を有しているのが望ましく、とくに酸性基としてカルボキシル基、スルホン酸

基、ホスホン酸基などを有しているのがよく、中でも、分散粒子の凝集が起こりにくい酸強度の弱いカルボキシル基を有しているのが望ましい。

このような樹脂は、好ましくは5～70 KOHmg/g、より好ましくは10～65 KOHmg/g、特に好ましくは10～50 KOHmg/gの酸価を有する。酸価が5 KOHmg/g未満であるか、または70 KOHmg/gを超えると、自己分散化しにくくなる傾向にある。また、酸価が低すぎると固体粒子との親和性が弱くなり、微細な水性分散体を得にくくかったり、固体粒子の電荷が小さくなる傾向にある。また、水性分散体中の微粒子の酸価は、好ましくは2～95 KOHmg/g、より好ましくは5～68 KOHmg/gである。

このようにポリエーテル構造を有する樹脂には、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系、アミノ系などの各種の樹脂が含まれ、これらは、単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。分子中への極性基の導入やグラフト化が容易で、水に自己分散化する性質を付与しやすいなどの点より、アクリル系樹脂、とくにポリエーテル構造をグラフト部分に有するアクリル系樹脂が好ましく用いられる。

このようなアクリル系樹脂は、アクリル系モノマーおよび極性基含有モノマーとともに、ポリエーテル構造を有するマクロモノマーを併用し、また必要によりその他の共重合可能なモノマーを使用し、これらのモノマーを、触媒の存在下、ラジカル重合させることにより、得ることができる。

アクリル系モノマーとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸エステルや、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステルなど

が好ましく、中でもアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロ
ピル、アクリル酸-*n*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*t*-
ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、
メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブ
チル、メタクリル酸-*t*-ブチルなどの比較的分子量が低いモノマーが特に好ま
5 しい。これらモノマーの使用量は、単量体全重量に対し、好ましくは5～80重
量%の範囲、より好ましくは10～70重量%の範囲である。

極性基含有モノマーとしては、酸性基含有モノマーまたは塩基性基含有モノマ
ーが用いられる。酸性基含有モノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、ク
10 ロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イ
タコン酸、フマル酸、アクロイルオキシエチルフタレート、アクロイルオキシ
サクシネートなどのカルボキシル基含有モノマー、アクリル酸2-スルホン酸エ
チル、メタクリル酸2-スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸な
どのスルホン酸基含有モノマー、メタクリル酸2-ホスホン酸エチル、アクリル
15 酸2-ホスホン酸エチルなどのホスホン酸基含有モノマー、アクリル酸2-ヒド
ロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロ
ピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有モノマーなどが好まし
く、中でもアクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有モノマー、また
はアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アク
20 リル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有
モノマーが特に好ましい。カルボキシル基含有モノマーの使用量は、単量体全重
量に対し、好ましくは0.5～10重量%の範囲、より好ましくは1～7重量%
の範囲である。また、水酸基含有モノマーの使用量としては、単量体全体に対し、
好ましくは10～50重量%の範囲、より好ましくは20～40重量%の範囲で
25 使用することにより、効果が発揮されることが多い。

また、塩基性基含有モノマーの例には、アクリル酸アミド、アクリル酸アミノ
エチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノ
エチル、メタクリル酸アミノプロピルなどの第1級アミノ基含有モノマー、アク
リル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチ

ルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピルなどの第2級アミノ基含有モノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピルなどの第3級アミノ基含有モノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩などの第4級アミノ基含有モノマーなどが好ましい。

ポリエーテル構造を有するマクロモノマーとしては、アクリロイル基またはメタクリロイル基に直接もしくはアルキル基を介してメトキシポリエチレングリコールやメトキシポリプロピレングリコールが結合したマクロモノマーが用いられる。市販品としては、日本油脂社製「PE-200」、「PE-350」、「AE-200」、「AE-350」、「AP-400」、「AP-550」、「AP-800」、「70PEP-350B」、「10PEP-550B」、「AEP」、「50POEP-800B」、「50AOEP-800B」、「PLE」、「ALE」、「PSE」、「ASE」、「PNE」、「ANE」、「PNP」、「ANP」、「PNEP-600」、「PME-200」、「PME-400」、「PME-1000」、「AME-400」、「PP-500」、「PP-800」、「PP-1000」；新中村化学社製「AMP-10G」、「AMP-20G」、「AMP-60G」、「AM-90G」；大阪有機化学工業社製「ビスコート#355HP」、「ビスコート#310」、「ビスコート#310HP」、「ビスコート#310HG」、「ビスコート#312」、「ビスコート#700」；共栄社化学社製「ライトアクリレートEHDG-A」、「ライトアクリレートEC-A」、「ライトアクリレートMTG-A」、「ライトアクリレート130A」、「ライトアクリレートP-200A」、「ライトアクリレートNP-4EA」、「ライトアクリレートNP-8EA」、「ライトエステルMC」、

「ライトエステル130MA」、「ライトエステル041MA」；新中村化学工業社製「NKエステルM-20G」、「NKエステルM-40G」、「NKエステルM-90G」；旭電化工業社製「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-40」などが好ましい。

5 これらマクロモノマーの分子量は、好ましくは150～10,000の範囲、より好ましくは180～2,000の範囲である。分子量が150未満では、固体粒子の表面に樹脂を付着させたとき、グラフト基の立体反発の効果が小さくなり、固体同士の凝集が起こりやすく、保存安定性に欠ける場合がある。また、分子量が10,000を超えると、樹脂が固体表面に付着する際、グラフト基が立
10 体障害となり、固体との親和性が悪くなり、分散性に欠ける場合がある。

 これらマクロモノマーの使用量は、単量体全重量に対し、好ましくは5～70重量%の範囲、より好ましくは10～50重量%の範囲である。5重量%未満では、グラフト基の効果が小さくなり、自己分散性に乏しくなり、また、70重量%を超えると、樹脂の親水性が増すために水に溶けやすくなり、樹脂が固体表面に付着しにくくなる傾向にある。

 その他の共重合可能なモノマーの例には、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレンなどのスチレン系モノマー、イタコン酸ベンジルなどのイタコン酸エステル類、マレイン酸ジメチルなどのマレイン酸エステル類、フマル酸ジメチルなどのフマル酸エステル類、エチレンなどの α -オレフィン、その他、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどが好ましく、中でもスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、またはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどのグリシジル基含有モノマーが特に好ましい。スチレン系モノマーの使用量は、単
20 量体全重量に対し、好ましくは5～50重量%の範囲、より好ましくは10～30重量%の範囲である。また、グリシジル基含有モノマーの使用量としては、単
25 量体全重量に対し、好ましくは1～15重量%の範囲、より好ましくは2～10重量%の範囲で使用するにより、効果が発揮されることが多い。

ラジカル重合は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、レドックス重合など公知の一般的な方法を用いて行えばよい。溶液重合は、反応方法がシンプルのため、とくに好ましい。溶液重合に用いる非反応性溶媒には、ヘキサン、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メタノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトンなどのケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジンなどの非プロトン性極性溶剤などがある。必要により、これらの溶剤の2種以上を併用してもよい。

ラジカル重合に用いる重合開始剤としては、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリルなどのアゾ化合物などの公知の重合開始剤が挙げられる。ラジカル重合に際し、反応条件は、重合開始剤の種類、溶媒の種類などにより異なるが、反応温度は180℃以下、好ましくは30～150℃、反応時間は30分間～40時間、好ましくは2時間～30時間である。

本発明で用いるポリエーテル構造を有する樹脂の数平均分子量は、好ましくは1,000～100,000、より好ましくは3,000～30,000の範囲にある。数平均分子量が1,000未満となると、固体粒子を微細に分散させるのが難しくなる傾向にあり、固体粒子の沈降を引き起こしやすい。また、100,000を超えると、溶媒に溶解しにくくなり、水性分散体の粘度が著しく高くなりやすい。

本発明における水不溶性固体としては、塗料、印刷インク（とくに、インクジェットプリンタ用インク）、液体现像剤などの用途にあつては、無機顔料、有機顔料、水および有機溶剤に溶解しない染料などが用いられる。その他、用途に応じて、フィラー、医薬、重合開始剤、触媒、紫外線吸収剤など、水および有機溶剤に溶解しない各種の固体物質が用いられる。

無機顔料の例としては、たとえば、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、

酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカなどが好ましい。

有機顔料としては、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノ系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリン系、イソインドリノン系顔料、若しくは酸性、中性、または塩基性カーボンからなるカーボンブラックなどが好ましい。水および有機溶剤に溶解しない染料としては、たとえば、アゾ系、アントラキノ系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチン系、キノリン系、ニトロ系などの染料が挙げられ、これらの中でもとくに分散染料が好ましい。これらの中でも耐水性、耐候性などの点から、顔料が特に好ましい。

とくにシアンインク組成物に使用される顔料の種類としては、C. I. ピグメントブルー 1、2、3、15 : 3、15 : 4、15 : 34、16、22、60等が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントブルー 15 : 3、15 : 4から選択される1種または2種以上の混合物である。

また、マゼンタインク組成物に使用される顔料の種類としては、C. I. ピグメントレッド 5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57 : 1、112、122、123、168、184、202、209、C. I. ピグメントバイオレット 19等が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントレッド 57 : 1、122、202、209、C. I. ピグメントバイオレット 19から選択される1種または2種以上の混合物である。

さらに、イエローインク組成物に使用される顔料の種類としては、C. I. ピグメントイエロー 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、7

5、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、
129、130、138、150、151、154、155、180、185等
が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントイエロー14、74、83、109、
110、120、150、151、155、180から選択される1種または2
5 種以上の混合物である。

具体的にブラックインク組成物に使用される顔料の種類としては、三菱化学社
製のHCF、MCF、RCF、LFF、SCF、キャボット社製のモナーク、リ
ーガル、デグサ・ヒュルス社製のカラーブラック、スペシャルブラック、プリン
テックス、東海カーボン社製のトーカブラック、コロンビア社製のラヴェン等が
10 挙げられ、好ましくは三菱化学社製HCF #2650、#2600、#2350、
#2300、MCF #1000、#980、#970、#960、MCF88、
LFFMA7、MA8、MA11、MA77、MA100、デグサ・ヒュルス社
製のプリンテックス95、85、75、55、45、25等から選択される1種
または2種以上の混合物がとくに好ましく用いられる。

15 本発明においては、上記樹脂による被覆量は、固体100重量部に対し、通常
15～1,000重量部であり、より好ましくは20～500重量部、特に好ま
しくは25～200重量部である。また、上記の微粒子は、好ましくは0.01
～0.3 μm の範囲、より好ましくは0.015～0.2 μm の範囲の平均粒子
径を有する。

20 なお、上記樹脂による被覆構造は、樹脂と固体との間の化学的結合（酸-塩基
結合、イオン結合、共有結合など）、物理的結合（樹脂凝集による結合、分散力
による機械的結合など）、物理化学的結合のいずれかまたはこれらが複合した結
合に基づいており、かなり強固な付着形態を有する。このような付着形態を有す
る樹脂の被覆量は、たとえば、水性分散体の不揮発分濃度を2重量%に調整した
25 のち、この水性分散体を上澄み液が透明になるまで遠心分離を行い、上澄み液中
の樹脂濃度を測定することにより、間接的に求めることができる。

本発明の水性分散体は、上記樹脂の前記した性質に加え、上記のような被覆構
造を有することにより、とくにその被覆量が多いことにより、固体粒子が前記微
粒子として水中に安定に分散し、従来に比べて、分散安定性に格段にすぐれた性

能を発揮する。その結果、保存中にもやや沈降などの問題を起こさず、長期間安定に保存することが可能となる。

これに対し、上記樹脂の被覆量や微粒子の平均粒子径が前記範囲を逸脱したりすると、このような効果が得られにくい。とくに、上記樹脂の被覆量が固体 100 重量部に対し 15 重量部未満となると、水性分散体中での固体同士の凝集が起こりやすく保存安定性が低下するようになり、印字基材への定着性も劣る。また、上記樹脂の被覆量が 1,000 重量部を超えると、上記の効果が飽和する。さらに、上記微粒子の平均粒子径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、やはり分散安定性が低下する傾向にあり、凝集を起こしやすく、インクなどに処方した場合には、印刷物の色再現性が悪くなったり、インクジェットプリンタのノズルの目詰まりの原因となりやすい。また、上記微粒子の平均粒子径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、印字物のコントラストが低下しやすくなる。

本発明の水性分散体は、上記の分散安定性に加えて、上記樹脂の性質や被覆構造を有することにより、表面張力を高い値に維持することができる。具体的には、固体濃度が 3～10 重量%において、表面張力は $3.0\times 10^{-4}\sim 6.0\times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、好ましくは $3.5\times 10^{-4}\sim 5.5\times 10^{-4}\text{N/cm}$ となる。このため、インクジェットプリンタ用インクとした場合、液滴が非常に安定した球状となり、画像の乱れを起こさず、高速印字性にすぐれたものとなる。

これに対し、上記表面張力が $3.0\times 10^{-4}\text{N/cm}$ 未満となる、水性分散体をインクジェットプリンタ用インクとして使用する場合、液滴が安定した球状とならず、画像の乱れが生じ、高速印字性を損なう場合がある。なお、インクの保存安定性を改良するために、分散安定剤にシリコン成分を含む樹脂を用いることが提案されている（特開平 10-279873 号公報）。しかしこの場合、インクの表面張力が $3.0\times 10^{-4}\text{N/cm}$ 未満となり、インクジェットプリンタ用インクとして高速印字性などの特性を満足させることができない。

本発明の水性分散体は、水不溶性固体とポリエーテル構造を有する樹脂を含む有機溶媒相を水相と混合して、固体粒子の表面に上記樹脂を付着させ、固体粒子が上記樹脂により被覆された構造の微粒子を生成させるという方法により、製造できる。すなわち、この方法によると、固体粒子の表面に上記樹脂が容易にかつ

多量に析出付着する結果、固体に対する被覆量が15重量%以上となる被覆構造を形成することができる。

本発明の上記方法は、具体的には、下記工程により実施できる：

5 A) ポリエーテル構造を有する樹脂を溶解させた有機溶媒中に水不溶性固体を分散する分散工程、

B) 上記の分散工程で得られた分散液中に水を注入するか、または上記の分散工程で得られた分散液を水中に注入して、上記分散液と水とを混合することにより固体粒子の表面に上記樹脂を析出付着させる混合工程、

C) 必要に応じて上記の混合工程後、溶媒を蒸留する濃縮工程。

10 上記のA工程では、ポリエーテル構造を有する樹脂を有機溶媒に溶解し、これに水不溶性固体を加えたのち、必要により、ガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズなどの分散媒体を用いて、ダイノームルやDSP-ミルなどのビーズミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、ニーダーやナノマイザーなどの高圧噴射ミルなどの分散機により、分散して分散液を得る。その際、必要により界面活性剤、樹脂、顔料分散剤、顔料誘導体、電荷発生剤などの各種の添加剤を添加してもよい。

固体を媒体に分散する条件は、固体の種類や分散機の種類にもよるが、経済性などを考慮すると、温度は0～150℃の範囲とし、分散時間は短ければ短いほどよい。分散時間が0.1～10時間/kgであれば生産性の点で満足できる。

20 分散後の粒子径は、最終目的とする樹脂による被覆構造の微粒子の平均粒子径が前記範囲内となるように、適宜選択する。粒子径の測定方法は、とくに限定されず、一般的に慣用されている方法を採用すればよい。たとえばレーザー散乱方式や遠心沈降方式の粒度分布測定装置により、測定できる。

25 上記のB工程では、水を上記のA工程で得られた分散液中に、あるいは上記のA工程で得られた分散液を水中に、ゆっくり添加し混合する。この場合、添加時や添加後、スリーワンモーターやマグネチックスターラー、ディスパー、ホモジナイザーなどの簡単な攪拌機を用いて、均一に混合する。ラインミキサーなどの混合機を用いて、混合してもよい。さらに、析出粒子をより微細化する目的で、ビーズミルや高圧噴射ミルなどの分散機を用いて、混合してもよい。

上記のC工程は、有機溶媒の存在が好ましくない場合に、この溶媒を除去する
目的で実施する。濃縮方法には、通常の常圧または減圧蒸留法を採用できる。濃
縮により除去する有機溶媒は、A工程でポリエーテル構造を有する樹脂を溶解す
るために使用した溶媒であり、そのような溶媒としては、メチルエチルケトン、
5 テトラヒドロフラン、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどの水に易
解性の有機溶媒で、かつ沸点が100℃以下のものが好ましい。

このようにして得られる水性分散体は、水不溶性固体100重量部あたり、通
常50～10,000重量部、好ましくは100～3,000重量部の範囲の水
を含む。この水性分散体には、製造工程中に必要により添加される各種の添加剤、
10 例えば界面活性剤、顔料分散剤、顔料誘導体、電荷発生剤などや、さらに、防腐
剤、防臭剤、皮はり防止剤、香料などが含まれていてもよい。

本発明の上記構成の水性分散体は、固体の種類に応じた各種用途に利用できる。
とくに固体として顔料を使用したものでは、塗料、グラビアインクなどの印刷イ
ンク、インクジェットプリンタ用インク、湿式電子写真印刷機や静電気力を用い
15 たインクジェットプリンタ用の液体トナーなどとして、有用である。とりわけ、
インク分野では、水に自己分散化するポリエーテル構造を有する樹脂が顔料表面
を被覆しているため、顔料が凝集しにくく長期間安定に使用できる。

本発明の水性分散体を上記用途に利用する場合、その用途に応じて、バインダ
ーや有機溶媒を添加し、また各種の添加剤を添加し、所定の固体濃度やバインダ
20 ー濃度に調整して、使用する。その際、ディスパーのような簡単な攪拌機を用い
て、攪拌混合すればよく、従来必要とされていた分散機などを使用しなくてもよ
いので、省エネルギー化やコスト低減に貢献することができる。

上記のバインダーは、従来から使用されている樹脂が使用でき、そのような樹
脂の例としては、天然タンパク質、セルロース類、ポリビニルアルコール、ポリ
25 アクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、
アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、
芳香族アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂、スチレンーアク
リル樹脂、スチレンーマレイン酸樹脂などの合成高分子や、その他、感光性樹脂、
熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂または電子線硬化樹脂などが挙げられる。また、

上記の添加剤としては、アニオン系、カチオン系またはノニオン系の界面活性剤、皮はり防止剤、レベリング剤、金属石鹸やレシチンなどの電荷調整剤、湿潤剤など、公知の各種のものが用いられる。

実施例

5 つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。

実施例中、「部」および「%」とあるのは、とくに断りがない限り、「重量部」および「重量%」を意味する。また、注意書きのない試薬は、すべて、和光純薬（株）製の試薬 1 級である。

10 以下の実施例において、水に自己分散化するポリエーテル構造を有する樹脂として使用した「自己分散化高分子化合物 A～G」は、下記の合成例 1～7 により、合成したものである。また、以下の比較例において、上記樹脂に代わるものとして使用した「ポリエーテル構造を含まない高分子化合物 H」および「酸価が 70 KOHmg/g を超えるポリエーテル構造を有する高分子化合物 I」は、下記の比較合成例 1, 2 により、合成したものである。

15 合成例 1（自己分散化高分子化合物 A の合成）

n-ブチルアクリレート	33.3 部
n-ブチルメタクリレート	10.9 部
スチレン	20.0 部
メタクリル酸	4.5 部
20 グリシジルメタクリレート	4.5 部
PME-400（日本油脂社製のメトキシポリエチレン グリコールモノメタクリレート）	26.7 部
パーブチルO（日本油脂社製のパーオキシエステル）	4.0 部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

25 つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン 100 部を入れ、窒素を導入しながら、75℃まで昇温した。これに、上記の溶液を 4 時間にわたって滴下し、滴下終了後、75℃で 5 時間反応させた。反応後の溶液は、51.0%の不揮発分、29.0 KOHmg/g の酸価を有し、数平均分子量が 13,000 の高分子化合物 A を含んでいた。

このようにして得た高分子化合物Aの1部に、メチルエチルケトンで希釈したのち、水0.5部を加えたところ、自己分散化し、平均粒子径が $0.035\mu\text{m}$ (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定)のディスパージョンが得られた。

5 合成例2 (自己分散化高分子化合物Bの合成)

n-ブチルアクリレート	33.3部
n-ブチルメタクリレート	10.9部
スチレン	20.0部
メタクリル酸	4.5部
グリシジルメタクリレート	4.5部
AME-400 (日本油脂社製のメトキシポリエチレン グリコールモノアクリレート)	26.7部
2,2-アゾビスイソブチロニトリル	4.0部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

15 つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン100部を入れ、窒素を導入しながら、75℃まで昇温した。これに、上記の溶液を4時間にわたって滴下し、滴下終了後、75℃で5時間反応させた。反応後の溶液は、51.5%の不揮発分、27.5KOHmg/gの酸価を有し、数平均分子量が7,000の高分子化合物Bを含んでいた。

20 このようにして得た高分子化合物Bの1部を、メチルエチルケトンで希釈したのち、水0.5部を加えたところ、自己分散化し、平均粒子径が $0.032\mu\text{m}$ (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定)のディスパージョンが得られた。

合成例3 (自己分散化高分子化合物Cの合成)

25 n-ブチルアクリレート	23.3部
n-ブチルメタクリレート	9.6部
スチレン	20.0部
メタクリル酸	3.0部
グリシジルメタクリレート	7.5部

PME-400 (日本油脂社製のメトキシポリエチレン
グリコールモノメタクリレート) 26.6部

AMP-10G (新中村化学社製のフェノキシエチル
アクリレート) 10.0部

5 2, 2-アゾビスイソブチロニトリル 4.0部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン100部を
入れ、窒素を導入しながら、75℃まで昇温した。これに、上記の溶液を4時間
にわたって滴下し、滴下終了後、75℃で5時間反応させた。反応後の溶液は、
10 44.7%の不揮発分、19.7KOHmg/gの酸価を有し、数平均分子量が1
3,000の高分子化合物Cを含んでいた。

このようにして得た高分子化合物Cの1部を、メチルエチルケトンで希釈した
のち、水0.5部を加えたところ、自己分散化し、平均粒子径が0.040μm
(コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で
15 測定)のディスパージョンが得られた。

合成例4 (自己分散化高分子化合物Dの合成)

n-ブチルアクリレート 30.0部

n-ブチルメタクリレート 26.0部

スチレン 6.7部

20 メタクリル酸 4.0部

PME-1000 (日本油脂社製のメトキシポリエチレン
グリコールモノメタクリレート) 33.3部

パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル) 2.0部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

25 つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン100部を
入れ、窒素を導入しながら、80℃まで昇温した。これに、上記の溶液を2時間
にわたって滴下し、滴下終了後、80℃で13時間反応させた。反応後の溶液は、
50.5%の不揮発分、26.2KOHmg/gの酸価を有し、数平均分子量が2
1,000の高分子化合物Dを含んでいた。

このようにして得た高分子化合物Dの1部を、メチルエチルケトンで希釈したのち、水0.5部を加えたところ、自己分散化し、平均粒子径が $0.045\mu\text{m}$ (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定)のディスパージョンが得られた。

5 合成例5 (自己分散化高分子化合物Eの合成)

n-ブチルメタクリレート 15.5部

スチレン 20.0部

NKエステルSA (新中村化学社製の β -メタクリロイ

ルオキシエチルハイドロジェンサクシネート) 25.0部

10 グリシジルメタクリレート 7.5部

PME-400 (日本油脂社製のメトキシポリエチレン 32.0部

グリコールモノメタクリレート)

パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル) 4.0部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

15 つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン100部を入れ、窒素を導入しながら、 75°C まで昇温した。これに、上記の溶液を4時間にわたって滴下し、滴下終了後、 75°C で5時間反応させた。反応後の溶液は、47.3%の不揮発分、 45.6KOHmg/g の酸価を有し、数平均分子量が16,000の高分子化合物Eを含んでいた。

20 このようにして得た高分子化合物Eの1部を、メチルエチルケトンで希釈したのち、水0.5部を加えたところ、自己分散化し、平均粒子径が $0.025\mu\text{m}$ (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定)のディスパージョンが得られた。

合成例6 (自己分散化高分子化合物Fの合成)

25 n-ブチルメタクリレート 14.9部

スチレン 20.0部

メタクリル酸 5.0部

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル 33.3部

グリシジルメタクリレート 5.6部

PP-500 (日本油脂社製のポリプロピレングリ
コールモノメタクリレート) 21. 2部

パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル) 6. 0部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

- 5 つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン100部を入れ、窒素を導入しながら、75℃まで昇温した。これに、上記の溶液を4時間にわたって滴下し、滴下終了後、75℃で5時間反応させた。反応後の溶液は、47. 7%の不揮発分、34. 5 KOHmg/gの酸価を有し、数平均分子量が10, 000の高分子化合物Fを含んでいた。

- 10 このようにして得た高分子化合物Fの1部を、メチルエチルケトンで希釈したのち、水0. 5部を加えたところ、自己分散化し、平均粒子径が0. 055 μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定) のディスパージョンが得られた。

合成例7 (自己分散化高分子化合物Gの合成)

- 15 n-ブチルメタクリレート 44. 3部
メタクリル酸 1. 5部
グリシジルメタクリレート 7. 5部
AMP-10G (新中村化学社製のフェノキシエチル
アクリレート) 20. 0部

- 20 PP-800 (日本油脂社製のポリプロピレングリ
コールモノメタクリレート) 26. 7部

パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル) 4. 0部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

- 25 つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン100部を入れ、窒素を導入しながら、75℃まで昇温した。これに、上記の溶液を4時間にわたって滴下し、滴下終了後、75℃で5時間反応させた。反応後の溶液は、48. 8%の不揮発分、14. 6 KOHmg/gの酸価を有し、数平均分子量が15, 000の高分子化合物Gを含んでいた。

このようにして得た高分子化合物Gの1部を、メチルエチルケトンで希釈した

のち、水 0.5 部を加えたところ、自己分散化し、平均粒子径が $0.098 \mu\text{m}$ (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定) のディスパージョンが得られた。

比較合成例 1 (ポリエーテル構造を含まない高分子化合物 H の合成)

5	n-ブチルアクリレート	41.3 部
	n-ブチルメタクリレート	23.0 部
	スチレン	17.2 部
	メタクリル酸	3.5 部
	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	15.0 部
10	パーブチル O (日本油脂社製のパーオキシエステル)	2.0 部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン 100 部を入れ、窒素を導入しながら、 80°C まで昇温した。これに、上記の溶液を 2 時間にわたって滴下し、滴下終了後、 80°C で 15 時間反応させた。反応後の溶液は、
 15 52.0% の不揮発分、25.8 KOHmg/g の酸価を有し、数平均分子量が 24,000 の高分子化合物 H を含んでいた。

このようにして得た高分子化合物 H の 1 部を、メチルエチルケトンで希釈したのち、水を加えたが、自己分散化せず、高分子化合物 H が析出した。すなわち、この高分子化合物 H は、分子中にポリエーテル構造を含まないものであり、水に
 20 自己分散する性質を有していないことがわかった。

比較合成例 2

(酸価が 70 KOHmg/g を超えるポリエーテル構造を有する高分子化合物 I の合成)

	n-ブチルアクリレート	22.9 部
25	n-ブチルメタクリレート	10.9 部
	スチレン	20.0 部
	メタクリル酸	15.0 部
	グリシジルメタクリレート	4.5 部
	PME-400 (日本油脂社製のメトキシポリエチレン)	26.7 部

グリコールモノメタクリレート)

パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)

4. 0部

上記の各成分を混合し、溶液を調製した。

つぎに、窒素導入管を備え付けた反応容器に、メチルエチルケトン100部を
5 入れ、窒素を導入しながら、80℃まで昇温した。これに、上記の溶液を2時間
にわたって滴下し、滴下終了後、80℃で12時間反応させた。反応後の溶液は、
51.3%の不揮発分、71.8 KOHmg/gの酸価を有し、数平均分子量が1
4,000の高分子化合物Iを含んでいた。

このようにして得た高分子化合物Iの1部を、メチルエチルケトンで希釈した
10 のち、水2部を加えたところ、自己分散化し、平均粒子径が0.015μm (コ
ールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測
定)のディスパージョンとなったが、水に一部溶解していることがわかった。

実施例1

100ccのプラスチック製ビンに、合成例1の自己分散化高分子化合物Aを
15 4.0部、固体として銅フタロシアニンブルー顔料 (大日本インキ化学工業社製
の「FASTGEN BLUE GNPS」)を4.0部、メチルエチルケトン
を12.0部、直径3mmのジルコニアビーズを100部、秤量し、ペイントシェ
ーカー (東洋精機社製)で2時間分散し、さらにその後、メチルエチルケトン1
0.0部を追加して混合し、スラリー状の分散液を得た。

20 つぎに、2-ジメチルアミノエタノール0.2部、水44.8部を秤取し、ビ
ーカーに入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。攪拌しながら、上記のスラ
リー状の分散液15.0部をゆっくりと滴下し、顔料表面に高分子化合物Aを析
出付着させた微粒子を生成した。その後、メチルエチルケトンを減圧蒸留により
脱溶媒して、顔料濃度が4.65%の水性分散体を得た。

25 この水性分散体は、0.156μmの微粒子平均粒子径 (コールター社製のレー
ザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定)、 3.9×10^{-4} N/cmの表面張力、および1.49mPa・sの粘度を有していた。

また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、33500Gの遠
心力を5時間かけ、上澄みに含まれる不揮発分の量から遠心沈降による樹脂の被

覆量を測定したところ、顔料100部に対して31.5部であった。

さらに、この水性分散体について、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.158 μ mで、表面張力が3.9 $\times 10^{-4}$ N/cm、粘度が1.47mPa \cdot sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は

5

起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

つぎに、上記の水性分散体63.2部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10.0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール465」）2.0部および水24.5部を加えて、混合し、顔料分が3%である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

10

このインクは、0.155 μ mの微粒子平均粒子径、3.3 $\times 10^{-4}$ N/cmの表面張力、および1.36mPa \cdot s粘度を有していた。

また、このインクについて、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.158 μ mで、表面張力が3.2 $\times 10^{-4}$ N/cm、粘度が1.34mPa \cdot sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、

15

非常にすぐれた保存安定性を示した。

実施例2

固体として、銅フタロシアニンブルー顔料（大日本インキ化学工業社製の「FASTGEN BLUE GNPS」）4.0部に代えて、キナクリドン顔料（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の「CINQUASIA MAGENTA RT-355-D」）4.0部を使用した以外は、実施例1と同様にして、

20

顔料濃度が4.60%の水性分散体を得た。

この水性分散体は、0.158 μ mの微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、3.6 $\times 10^{-4}$ N/cmの表面張力、および1.48mPa \cdot sの粘度を有していた。

25

また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、33500Gの遠心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料100部に対して25.5部であった。

さらに、この水性分散体について、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.158 μ mで、表面張力が3.6 \times

10⁻⁴N/cm、粘度が1.47 mPa・sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

5 つぎに、上記の水性分散体65.2部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10.0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール465」）2.0部および水22.8部を加えて、混合し、顔料分が3%である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

このインクは、0.152 μmの微粒子平均粒子径、3.2×10⁻⁴N/cmの表面張力、および1.89 mPa・sの粘度を有していた。

10 また、このインクについて、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.151 μmで、表面張力が3.2×10⁻⁴N/cm、粘度が1.86 mPa・sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

実施例3

15 合成例1の自己分散化高分子化合物A4.0部に代えて、合成例2の自己分散化高分子化合物B4.0部を使用した以外は、実施例2と同様にして、顔料濃度が4.96%の水性分散体を得た。

この水性分散体は、0.126 μmの微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、4.3×10⁻⁴N/cmの表面張力、および1.38 mPa・sの粘度を有していた。

20 また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、33500Gの遠心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料100部に対して38.6部であった。

さらに、この水性分散体について、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.130 μmで、表面張力が4.3×10⁻⁴N/cm、粘度が1.37 mPa・sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

25 つぎに、上記の水性分散体60.5部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10.0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール465」）2.0部および水27.5部を加えて、混合し、顔料分が3%

である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

このインクは、 $0.133\ \mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径、 $3.7 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の表面張力、および $1.31\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。

5 また、このインクについて、 70°C の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.134\ \mu\text{m}$ で、表面張力が $3.6 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、粘度が $1.30\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

実施例4

10 固体として、銅フタロシアニンブルー顔料（大日本インキ化学工業社製の「FASTGEN BLUE GNPS」）4.0部に代えて、カーボンブラック（テグサ・ヒュルス社製の「Printex 85」）4.0部を使用し、かつ、合成例1の自己分散化高分子化合物A 4.0部に代えて、合成例3の自己分散化高分子化合物C 4.0部を使用した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5.98%の水性分散体を得た。

15 この水性分散体は、 $0.149\ \mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、 $4.1 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の表面張力、および $1.89\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。

20 また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、 33500G の遠心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料100部に対して44.3部であった。

さらに、この水性分散体について、 70°C の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.146\ \mu\text{m}$ で、表面張力が $4.1 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、粘度が $1.91\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

25 つぎに、上記の水性分散体83.6部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10.0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール465」）2.0部および水4.4部を加えて、混合し、顔料分が5%である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

このインクは、 $0.149\ \mu\text{m}$ 微粒子平均粒子径、 $3.7 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の

表面張力、および $1.76 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有していた。

また、このインクについて、 70°C の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.150 \mu\text{m}$ で、表面張力が $3.6 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ 、粘度が $1.77 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

実施例 5

合成例1の自己分散化高分子化合物A4.0部に代えて、合成例4の自己分散化高分子化合物D4.0部を使用した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が6.30%の水性分散体を得た。

この水性分散体は、 $0.157 \mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ の表面張力、および $1.99 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有していた。

また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、 33500 G の遠心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料100部に対して33.5部であった。

さらに、この水性分散体について、 70°C の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.156 \mu\text{m}$ で、表面張力が $3.4 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ 、粘度が $1.97 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

つぎに、上記の水性分散体47.6部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10.0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール465」）2.0部および水40.4部を加えて、混合し、顔料分が3%である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

このインクは、 $0.156 \mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ の表面張力、および $1.73 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有していた。

また、このインクについて、 70°C の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.158 \mu\text{m}$ で、表面張力が $3.0 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ 、粘度が $1.78 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

実施例 6

合成例 1 の自己分散化高分子化合物 A 4.0 部に代えて、合成例 5 の自己分散化高分子化合物 E 4.0 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、顔料濃度が 4.30% の水性分散体を得た。

5 この水性分散体は、 $0.142\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザー Doppler 方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、 $3.8 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の表面張力、および $2.00\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。

また、この分散体を水により不揮発分濃度を 2% に調整し、 33500 G の遠心力を 5 時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料 100 部に対して 43.5 部であった。

さらに、この水性分散体について、 70°C の恒温槽で 14 日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.146\text{ }\mu\text{m}$ で、表面張力が $3.8 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、粘度が $1.97\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

15 つぎに、上記の水性分散体 69.8 部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10.0 部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール 465」）2.0 部および水 18.2 部を加えて、混合し、顔料分が 3% である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

20 このインクは、 $0.145\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径、 $3.3 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の表面張力、および $1.78\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。

また、このインクについて、 70°C の恒温槽で 14 日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.149\text{ }\mu\text{m}$ で、表面張力が $3.3 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、粘度が $1.80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

25 実施例 7

固体として、銅フタロシアニンブルー顔料（大日本インキ化学工業社製の「FASTGEN BLUE GNPS」）4.0 部に代えて、ジスアゾ系顔料（クラリアント社製の「Yellow HGAF LP901」）を 4.0 部使用し、かつ、メチルエチルケトン（12.0 部から 10.0 部に減らし、n-ヘキサン

2. 0部を加えるようにした以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が5. 0
8%の水性分散体を得た。

この水性分散体は、0. 189 μm の微粒子平均粒子径（コールター社製のレー
ザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、 $3. 6 \times$
5 10^{-4}N/cm の表面張力、および1. 66 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有していた。

また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、33500Gの遠
心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定し
たところ、顔料100部に対して26. 5部であった。

さらに、この水性分散体について、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行
10 ったところ、微粒子の平均粒子径が0. 146 μm で、表面張力が $3. 7 \times$
 10^{-4}N/cm 、粘度が1. 63 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集
は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

つぎに、上記の水性分散体59. 0部に、浸透剤としてトリエチレングリコー
ルモノー n -ブチルエーテル10. 0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィ
15 ノール465」）2. 0部および水29. 0部を加えて、混合し、顔料分が3%
である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

このインクは、0. 190 μm の微粒子平均粒子径、 $3. 3 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の
表面張力、および1. 58 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有していた。

また、このインクについて、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったと
20 ころ、微粒子の平均粒子径が0. 192 μm で、表面張力が $3. 2 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、
粘度が1. 57 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、
非常にすぐれた保存安定性を示した。

実施例8

合成例1の自己分散化高分子化合物A4. 0部に代えて、合成例6の自己分散
25 化高分子化合物F4. 0部を使用した以外は、実施例2と同様にして、顔料濃度
が4. 63%の水性分散体を得た。

この水性分散体は、0. 190 μm の微粒子平均粒子径（コールター社製のレー
ザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、 $3. 5 \times$
 10^{-4}N/cm の表面張力、1. 89 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有していた。

また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、33500Gの遠心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料100部に対して32.2部であった。

5 さらに、この水性分散体について、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.188 μ mで、表面張力が3.5 $\times 10^{-4}$ N/cm、粘度が1.88mPa \cdot sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

10 つぎに、上記の水性分散体64.8部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノn-ブチルエーテル10.0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール465」）2.0部および水23.2部を加えて、混合し、顔料分が3%である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

このインクは、0.195 μ mの微粒子平均粒子径、3.2 $\times 10^{-4}$ N/cmの表面張力、および1.67mPa \cdot sの粘度を有していた。

15 また、このインクについて、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.193 μ mで、表面張力が3.1 $\times 10^{-4}$ N/cm、粘度が1.68mPa \cdot sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

実施例9

20 合成例1の自己分散化高分子化合物A4.0部に代えて、合成例7の自己分散化高分子化合物G4.0部を使用した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が4.30%の水性分散体を得た。

この水性分散体は、0.135 μ mの微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、3.8 $\times 10^{-4}$ N/cmの表面張力、1.76mPa \cdot sの粘度を有していた。

25 また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、33500Gの遠心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料100部に対して36.9部であった。

さらに、この水性分散体について、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.138 μ mで、表面張力が3.8 \times

10⁻⁴N/cm、粘度が1.78 mPa・sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

5 つぎに、上記の水性分散体69.8部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10.0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール465」）2.0部および水18.2部を加えて、混合し、顔料分が3%である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

このインクは、0.138 μmの微粒子平均粒子径、3.3×10⁻⁴N/cmの表面張力、1.82 mPa・sの粘度を有していた。

10 また、このインクについて、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.141 μmで、表面張力が3.3×10⁻⁴N/cm、粘度が1.80 mPa・sであり、上記の保存試験で顔料の凝集は起こらず、非常にすぐれた保存安定性を示した。

比較例1

15 100 ccのプラスチック製ビンに、水に自己分散化しない樹脂としてスチレン・アクリル系樹脂（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル」）を20.0部、固体として銅フタロシアニンブルー顔料（大日本インキ化学工業社製の「ファストゲンブルーGNPS」）を20.0部、水を57.0部、消泡剤（日信化学工業社製の「サーフィノール104」）を1.8部、直径3 mmのジルコニアビーズを100部、秤量し、ペイントシェーカー（東洋精機社製）で2時間分散し、
20 さらにその後、水253.0部および上記と同じスチレン・アクリル系樹脂（ジョンソンポリマー社製の「ジョンクリル」）46.5部を追加して混合し、顔料濃度が5.00%の水性分散体を得た。

この水性分散体は、0.179 μmの微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、3.2×10⁻⁴N/cmの表面張力、1.97 mPa・sの粘度を有していた。
25

また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、33500 Gの遠心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料100部に対して2.3部であった。このことは、上記の樹脂がほとんど顔料の表面に付着していないことを意味する。

さらに、この水性分散体について、70℃の恒温槽で3日間の保存試験を行った結果、微粒子の平均粒子径が0.335 μm で、表面張力が $2.9 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、粘度が4.26 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集が起こり、顔料の若干の沈降がみられ、保存安定性に欠けていた。

- 5 つぎに、上記の水性分散体60.0部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10.0部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール465」）2.0部および水28.0部を加えて、混合し、顔料分が3%である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

- 10 このインクは、0.169 μm の微粒子平均粒子径、 $2.8 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の表面張力、1.89 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。

また、このインクについて、70℃の恒温槽で3日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が0.648 μm で、表面張力が $2.8 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、粘度が4.75 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集が起こり、顔料の沈降がみられ、保存安定性に欠けていた。

- 15 比較例2

合成例1の自己分散化高分子化合物A4.0部に代えて、比較合成例1のポリエーテル構造を含まない高分子化合物H4.0部を使用した以外は、実施例1と同様にして、顔料濃度が4.86%の水性分散体を得た。

- 20 この水性分散体は、0.360 μm の微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、 $3.1 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の表面張力、2.09 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していて、粒子径がかなり大きかった。

- 25 また、この分散体を水により不揮発分濃度を2%に調整し、33500Gの遠心力を5時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料100部に対して11.2部という少ない量であった。

さらに、この水性分散体について、70℃の恒温槽で14日間の保存試験を行った結果、微粒子の平均粒子径が0.538 μm で、表面張力が $2.8 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、粘度が5.78 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集が認められ、保存安定性に欠けていた。

つぎに、上記の水性分散体 61.7 部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10.0 部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール 465」）2.0 部および水 26.3 部を加えて、混合し、顔料分が 3% である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

5 このインクは、 $0.455\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径、 $2.6 \times 10^{-4}\text{ N/cm}$ の表面張力、 $3.68\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。

また、このインクについて、 70°C の恒温槽で 14 日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.523\text{ }\mu\text{m}$ で、表面張力が $2.5 \times 10^{-4}\text{ N/cm}$ 、粘度が $4.08\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集が起り、
10 顔料の沈降が若干みられ、保存安定性に欠けていた。

比較例 3

合成例 1 の自己分散化高分子化合物 A 4.0 部に代えて、比較合成例 2 の酸価が 70 KOHmg/g を超えるポリエーテル構造を有する高分子化合物 I を 4.0 部使用するようにした以外は、実施例 1 と同様にして、顔料濃度が 5.19% の
15 水性分散体を得た。

この水性分散体は、 $0.230\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計「N4 PLUS」で測定）、 $3.2 \times 10^{-4}\text{ N/cm}$ の表面張力、および $2.87\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。

また、この分散体を水により不揮発分濃度を 2% に調整し、 33500 G の遠
20 心力を 5 時間かけて上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂の被覆量を測定したところ、顔料 100 部に対して 10.4 部という少ない量であった。

さらに、この水性分散体について、 70°C の恒温槽で 14 日間の保存試験を行った結果、微粒子の平均粒子径が $0.453\text{ }\mu\text{m}$ で、表面張力が $2.7 \times 10^{-4}\text{ N/cm}$ 、粘度が $4.34\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集が認め
25 られ、保存安定性に欠けていた。

つぎに、上記の水性分散体 57.8 部に、浸透剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10.0 部、消泡剤（日信化学工業社の「サーフィノール 465」）2.0 部および水 30.2 部を加えて、混合し、顔料分が 3% である水性のインクジェットプリンタ用インクを調製した。

このインクは、 $0.280\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子平均粒子径、 $2.8 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ の表面張力、および $2.88\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。

5 また、このインクについて、 70°C の恒温槽で14日間の保存試験を行ったところ、微粒子の平均粒子径が $0.368\text{ }\mu\text{m}$ で、表面張力が $2.6 \times 10^{-4}\text{N/cm}$ 、粘度が $3.38\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、上記の保存試験で顔料の凝集が起こり、顔料の沈降が若干みられ、保存安定性に欠けていた。

発明の効果

10 以上のように、本発明は、水不溶性固体をポリエーテル構造を有する樹脂により被覆した構造の微粒子を含み、上記樹脂による被覆量が上記固体100重量部に対し15～1,000重量部となる構成としたことにより、顔料や染料をはじめとした広範囲の固体に対しその分散安定性の改善をはかれ、保存中に沈降などの問題を起こさず、長期間安定に保存できる水性分散体を提供できる。また、上記固体としてとくに顔料を使用したときには、インクジェットプリンタ用インクとして高速印字性にもすぐれた上記水性分散体を提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 水不溶性固体を含む水性分散体であって、上記固体がポリエーテル構造を有する樹脂により被覆された微粒子からなり、上記樹脂による被覆量が固体 100 重量部に対し 15～1,000 重量部であることを特徴とする水性分散体。

5 2. 固体は、顔料である請求項 1 に記載の水性分散体。

3. ポリエーテル構造を有する樹脂は、5～70 KOHmg/g の酸価を有する請求項 1 に記載の水性分散体。

10 4. 上記樹脂のポリエーテル構造が、ポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンからなる群から選択される少なくとも 1 つのポリエーテル構造である請求項 1 に記載の水性分散体。

5. ポリエーテル構造を有する樹脂は、ポリエーテル構造をグラフト部分に有するアクリル系樹脂からなる請求項 1 に記載の水性分散体。

6. ポリエーテル構造を有する樹脂は、1,000～100,000 の数平均分子量を有する請求項 1 に記載の水性分散体。

15 7. 微粒子は、0.01～0.3 μm の平均粒子径を有する請求項 1 に記載の水性分散体。

8. 3～10 重量%の固体濃度において、表面張力が $3.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ N/cm である請求項 1 に記載の水性分散体。

20 9. 水不溶性固体とポリエーテル構造を有する樹脂を含む有機溶媒相を、水相と混合して、水性分散体を得ることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の水性分散体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09C3/10, C08J3/03, C08F290/06, B01J13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09C3/10, C08J3/03, C08F290/06, B01J13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6117921 A (E.I. du pont de Nemours and Co.), 12 July, 2000 (12.07.00), Claims; column 8, lines 40 to 65 & EP 826751 A2 & JP 10-87768 A	1-9
X	JP 10-30010 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 February, 1998 (03.02.98), Claims; Par. Nos. [0015], [0025] to [0029] (Family: none)	1-9
X	JP 2000-204309 A (Kyoisha Kagaku Kabushiki Kaisha), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0023] (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2003 (04.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09C3/10, C08J3/03, C08F290/06, B01J13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09C3/10, C08J3/03, C08F290/06, B01J13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6117921 A (E. I. du pont de Nemours and Company) 2000.07.12 Claims column8 line40-line65 & EP 826751 A2 & JP 10-87768 A	1-9
X	JP 10-30010 A (東洋インキ製造株式会社) 1998.02.03 特許請求 の範囲、【0015】、【0025】-【0029】 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 2000-204309 A (共栄社化学株式会社) 2000.07.25 特許請求の 範囲、【0001】、【0023】 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.06.03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483